

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

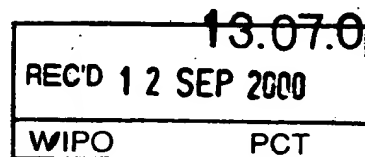
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

E K U

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月18日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第231527号

出 願 人
Applicant(s):

三井・デュポンポリケミカル株式会社

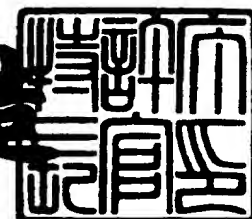
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a)OR(b)

2000年 8月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066606

【書類名】 特許願

【整理番号】 YP00A534

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 B32B 27/36
B32B 27/28

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区宮崎 1 - 1 7 - 2 4

 【氏名】 三春 憲治

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉縣市原市南国分寺台 4 - 8 - 6

 【氏名】 鈴木 直純

【特許出願人】

 【識別番号】 000174862

 【氏名又は名称】 三井・デュポンポリケミカル株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100070493

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山口 和

【選任した代理人】

 【識別番号】 100075524

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中嶋 重光

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008903

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9807359

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 積層フィルム及びその製法
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、エチレン・不飽和カルボン酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体又はこれとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及び／又はエチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体との混合樹脂組成物を押出ラミネートしてなる積層フィルムであって、前記押出ラミネート樹脂全成分量に対して不飽和カルボン酸成分量が 1 ～ 1 2 重量%、（メタ）アクリル酸エステル成分量が 2 ～ 2 5 重量%を占めることを特徴とする積層フィルム。

【請求項 2】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、エチレン・不飽和カルボン酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体又はこれとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及び／又はエチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体との混合樹脂成分 1 0 0 重量部当り、密度が $840 \sim 900 \text{ kg/m}^3$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂を 3 0 重量部以下の割合で配合した混合樹脂を押出ラミネートしてなる積層フィルムであって、前記押出ラミネート樹脂全成分量に対して不飽和カルボン酸成分量が 1 ～ 1 2 重量%、（メタ）アクリル酸エステル成分量が 2 ～ 2 5 重量%を占めることを特徴とする積層フィルム。

【請求項 3】 ポリエステルフィルムに、他の極性基材が押出ラミネート樹脂面を介して積層されてなる請求項 1 又は 2 記載の積層フィルム。

【請求項 4】 表面酸化処理され、その表面濡れ張力が 45 dyne/cm 以上のポリエステルフィルム面に、エチレン・不飽和カルボン酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体又はこれとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及び／又はエチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体との混合樹脂組成物であって、樹脂全成分量に対して不飽和カルボン酸成分量が 1 ～ 1 2 重量%、（メタ）アクリル酸エステル成分量が 2 ～ 2 5 重量%を占める押出ラミネート樹脂又はエチレン・不飽和カルボン酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体又はこれとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及び／又はエチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体との混合樹脂成分 1 0 0 重量部当り、密度が $840 \sim 900 \text{ kg/}$

m³のエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂を 3 0 重量部以下の割合で配合した混合樹脂であって、該混合樹脂全成分量に対して不飽和カルボン酸成分量が 1 ~ 1 2 重量%、(メタ)アクリル酸エステル成分量が 2 ~ 2 5 重量%を占める押出ラミネート樹脂を、2 8 0 ~ 3 4 0 ℃の樹脂温度で押出ラミネートすることを特徴とする積層フィルムの製造方法。

【請求項 5】 ポリエステルフィルムと他の極性基材の間に、該押出ラミネート樹脂を押出サンドラミネートする請求項 4 記載の積層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステルフィルムにエチレン共重合樹脂を押出ラミネートすることによって得られるポリエステル面との層間接着性に優れたポリエステル積層フィルムおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、ポリエステルフィルムへのアンカーコート処理やラミネート樹脂膜へのオゾン処理などを施すことなく、押出ラミネート加工によって層間接着性に優れたポリエステル積層フィルムを製造する方法及びそれによって得られる積層フィルムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ポリエステルフィルム、とくに 2 軸延伸ポリエステルフィルムは、透明性、強靱性、酸素バリアー性等が優れるところから、各種食品や産業資材等の包装材料の基材として多用されている。実際にはポリエステルフィルムに対して補強的役割を果たす他基材、例えばポリアミドフィルム、エチレン・ビニルアルコール共重合体、アルミ箔、アルミ蒸着ポリエステルフィルム、無機物蒸着ポリエステルフィルム、紙などをさらに積層したり、ヒートシール性付与のためにヒートシール性樹脂層を積層して使用することが一般的である。

【0 0 0 3】

このような積層フィルムの積層方法としては、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押出ラミネート法等があるが、この中では製造コスト、効率面で最も有利な押出ラミネート法が広く採用されている。ここでポリエステルフィル

ムと他基材との積層あるいはポリエステルフィルムへのヒートシール層の積層は、前者においてはポリエステルフィルムと他基材間へ接着樹脂を押出ラミネートする方法、後者においてはポリエステルフィルムへヒートシール樹脂を押出ラミネートする方法によって製造することができる。

【0004】

この場合、ポリエステルフィルムとラミネート樹脂との層間接着を強固にするために、(1) ポリエステルフィルム面に予めアンカーコート剤を塗布した後に押出ラミネートする方法や、(2) 押出ラミネートする際に、その樹脂溶融膜の押出ラミネート接着面に対するオゾン処理とポリエステルフィルム面に対するコロナ処理やフレイム処理等の表面酸化処理を併用する方法のいずれかの方法を採用するのが一般的であり、これらの方法以外ではそれ程高い層間接着性が得られなかった。

【0005】

ところが(1)の方法では、アンカーコート剤に使用する酢酸エチルやトルエン等の希釈有機溶剤の押出ラミネート時飛散に基づく作業環境悪化、比較的高価なアンカーコート剤を使用することによる製造コスト上昇、最終製品(包装材)内の残留有機溶剤による臭気等の問題を有している。また(2)の方法は、押出ラミネート加工のプロセス中に高価なオゾン処理機と表面酸化処理機を併設する必要があり、製造者にとって余分な設備投資と製造のための稼働コストがかかるという問題点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

したがって従来必須と考えられていたアンカーコート剤やオゾン処理機を使用することなく、押出ラミネート法によって層間接着性良好なポリエステル積層フィルムを製造する方法の出現が包装関連業界から渴望されている現状にあった。そこで本発明者は上記要望を満たすべく鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有する樹脂をポリエステルフィルムに押出ラミネートするときにアンカーコート剤やオゾン処理機の使用を省略することができることを見出し、本発明に到達した。

【0 0 0 7】

したがって本発明の目的は、ポリエステルフィルムに積層し、あるいはポリエステルフィルムと他基材フィルムとを積層するに際し、押出ラミネート法により層間接着性に優れた積層フィルムを得る方法及びそれによって得られる積層フィルムを提供することにある。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、エチレン・不飽和カルボン酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体又はこれとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及び／又はエチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体との混合樹脂組成物を押出ラミネートしてなる積層フィルムであって、前記押出ラミネート樹脂全成分量に対して不飽和カルボン酸成分量が1～12重量%、（メタ）アクリル酸エステル成分量が2～25重量%を占めることを特徴とする積層フィルムに関する。

【0 0 0 9】

本発明はまた、押出ラミネート樹脂として、エチレン・不飽和カルボン酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体又はこれとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及び／又はエチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体との混合樹脂成分100重量部当り、密度が $840 \sim 900 \text{ kg/m}^3$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂を30重量部以下の割合で配合した混合樹脂であって、樹脂全成分量に対して不飽和カルボン酸成分量が1～12重量%、（メタ）アクリル酸エステル成分量が2～25重量%を占めるものを使用した同様の積層フィルムに関する。

【0 0 1 0】

本発明はまた、表面酸化処理され、表面濡れ張力が 45 dyn/cm 以上のポリエステルに、上記押出ラミネート樹脂を $280 \sim 340^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出ラミネートする上記積層フィルムの製造方法に関する。

【0 0 1 1】

【発明の実施の形態】

本発明で使用されるポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、透明性、耐熱性、強靱性、ガスバリアー性等の観点から、酸成分が芳香族ジカルボン酸を主成分とするもの、とりわけテレフタル酸または2、6-ナフタレンジカルボン酸を80モル%以上、好ましくは90モル%以上含むものが好ましい。また酸成分として他の芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、フタル酸のほか、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸のような脂環族ジカルボン酸やアジピン酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸などが共重合成分として含むものであってもよい。また少量であれば、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸のような3官能性以上の多価カルボン酸を共重合成分として含むものであってもよい。

【0012】

またポリエステルを構成するジヒドロキシ化合物成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのような脂肪族グリコール、1，4-シクロヘキサジオールのような脂環族ジオール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物のような芳香族ジヒドロキシ化合物を例示することができる。これらの中では、エチレングリコールまたは1，4-ブタンジオールを80モル%以上、好ましくは90モル%以上含むものが好ましい。他に少量であれば、グリセリン、トリメチロールプロパン等の3官能性以上の多価ヒドロキシ化合物を含むものであってもよい。

【0013】

代表的なポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2，6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレートなどを挙げることができる。

【0014】

このようなポリエステルとしてはまた、トリフルオロ酢酸/二塩化メタンの47/53（容量比）混合溶媒中、0.4g/100mlの濃度、20℃で測定した固有粘度が0.5～1.4dl/g、とくに0.6～1.0dl/gの範囲にあるものが好ましい。また融点（示差走査熱量計に基づく最大吸熱ピークを示す

温度) が 210℃以上、とくに 220℃以上のものが好ましい。

【0015】

ポリエステルフィルムとしては、公知の T ダイキャストフィルム法によって上記ポリエステルからなる単層フィルムとして、あるいは共押出方式の T ダイキャストフィルム法によって 2 種以上のポリエステルやポリエステル以外の他樹脂を使用した共押出フィルムとして工業的に製造することができる。これらは無延伸のものでもよいが、包装材料の基材フィルムとしての適性を上げるため 1 軸延伸や 2 軸延伸などの延伸処理を施されたものを使用するのがよく、これらは市場で入手することができる。とくにフィルムの強靱性、透明性、耐熱性、ガスバリアー性等が著しく向上するところから、2 軸延伸フィルムを使用するのが好ましい。

【0016】

本発明において、このようなポリエステルフィルムに押出ラミネートする樹脂として、エチレン・不飽和カルボン酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体又はこれとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及び/又はエチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体との混合樹脂組成物であって、樹脂全成分量に対して不飽和カルボン酸成分量が 1～12 重量%、(メタ)アクリル酸エステル成分量が 2～25 重量%を占めるものが使用される。すなわちエチレン・不飽和カルボン酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体を単独で使用するか、これにエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及びエチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体の一方または双方を配合した混合樹脂として使用するかのいずれかであり、いずれにしても押出ラミネート樹脂として、不飽和カルボン酸成分が 1～12 重量%、好ましくは 2～6 重量%、(メタ)アクリル酸エステル成分が 2～25 重量%、好ましくは 6～20 重量%となるように調整されたものが使用される。

【0017】

ここに不飽和カルボン酸成分量が上記範囲より少ないと、押出ラミネート樹脂の極性低下に基づき、ポリエステルフィルムとアルミニウム箔等の他の極性基材との接着層として使用する場合において、当該他の極性基材との接着性が劣るため積層フィルムとしての実用性に悪影響を及ぼす場合があり、好ましくない。ま

た不飽和カルボン酸含量が上記範囲を越えると、樹脂の耐熱性が低下し、押出ラミネート加工時に脱水架橋反応に基づく未溶融物の発生や水分による発泡が顕著になるため好ましくない。また（メタ）アクリル酸エステル成分量が上記範囲より少ないと、押出ラミネート樹脂とポリエステルフィルムの親和性が低下し、ポリエステルとの接着性が低下するので好ましくない。また（メタ）アクリル酸エステル成分量が上記範囲を越えると、押出ラミネート加工時のべたつき増加による加工適性低下のため好ましくない。

【0018】

上記エチレン・不飽和カルボン酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体における不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、無水マレイン酸などを例示することができる。これらの中では、アクリル酸またはメタクリル酸の共重合体を使用するのが特に好ましい。また上記共重合体における（メタ）アクリル酸エステルは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを意味するもので、具体的にはメチル、エチル、*n*-ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、イソオクチルなどのエステルを例示することができる。かかる共重合体における不飽和カルボン酸含量は、1～15重量%、とくに2～12重量%、（メタ）アクリル酸エステル含量は、4～25重量%、とくに6～20重量%共重合されていることが望ましい。このような共重合体としてはまた、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレート（MFR）が0.5～100g/10分、とくに1～50g/10分のものが好ましい。

【0019】

エチレン・不飽和カルボン酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体とともに用いることができるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体としては、エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、無水マレイン酸などとの共重合体を例示することができる。これらの中では、エチレン・アクリル酸共重合体又はエチレン・メタクリル酸共重合体を使用するのがとくに好ましい。これら共重合体における不飽和カルボン酸含量は、1～15重量%、とくに2～12重量%の範囲にあることが好ましい。こ

のような共重合体としてはまた、190℃、2160g荷重におけるMFRが0.5~100g/10分、とくに1~50g/10分のものが好ましい。

【0020】

エチレン・不飽和カルボン酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体とともに用いることができるエチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、エチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体であり、そのエステル成分としては、メチル、エチル、n-ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、イソオクチルなどのエステルを例示することができる。このような共重合体としてはまた、190℃、2160g荷重におけるMFRが0.5~100g/10分、とくに1~50g/10分のものが好ましい。

【0021】

これらエチレン共重合体は、高温、高圧下のラジカル共重合によって得ることができる。

【0022】

第2の発明においては押出ラミネート樹脂として、エチレン・不飽和カルボン酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体又はこれとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及び/又はエチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体との混合樹脂成分100重量部当り、密度が840~900kg/m³のエチレン・ α -オレフィン共重合体を30重量部以下、好ましくは5~20重量部、一層好ましくは10~20重量部の割合で配合した混合樹脂を使用する。

【0023】

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンと α -オレフィン、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン等とのランダム共重合体である。このような共重合体としては、エチレンと炭素数4~8程度の α -オレフィンの共重合体を使用することが好ましい。また密度が840~900kg/m³、好ましくは860~890kg/m³のものが使用される。

【0024】

エチレン・ α -オレフィン共重合体は、ポリエステルフィルムへの接着力を高

めるために使用されるが、密度が前記範囲を越えるものを使用するとポリエステルフィルムへの接着性改善が顕著でなくなり、また密度が上記範囲を下回るものを使用すると、樹脂のべたつき増加による押出ラミネート加工時のハンドリング悪化をきたすので好ましくない。またその配合量が上記範囲を越えると、押出ラミネート加工性が著しく低下するため好ましくない。

【0025】

このような共重合体としてはまた、190℃、2160g荷重におけるMFRが、0.5～200g/10分、とくに1～50g/10分のものが好ましい。このような共重合体は、例えば遷移金属触媒成分、例えばバナジウム化合物、ジルコニウム化合物、メタロセン化合物と、有機アルミニウム化合物触媒成分の組合せ触媒を用いて製造することができる。

【0026】

この第2の発明においても、押出ラミネート樹脂中におけるエチレン・極性モノマー共重合体に基づく不飽和カルボン酸成分が1～12重量%、好ましくは2～6重量%、(メタ)アクリル酸エステル成分が2～25重量%、好ましくは6～20重量%となるように調整されたものを使用する以外は、第1の発明と同様である。

【0027】

第1の発明及び第2の発明において、押出ラミネート樹脂は、押出ラミネート加工性を考慮すると、190℃、2160g荷重におけるMFRが、0.5～100g/10分、とくに1～50g/10分に調整されていることが望ましい。

【0028】

上記押出ラミネート樹脂には必要に応じ各種添加剤が配合されていてもよい。例えばこのような添加剤として、酸化防止剤、熱安定剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤などを例示することができる。より具体的には、スリップ剤及び又はブロッキング防止剤として、飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸のアミド類、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイルパルミトアミド、ステアリルエルカアミド、N, N'-エチレンビスエルカアミドなど、水添ひまし油、シリカなどの1種又は2種以上用いることがで

きる。これらの使用量は、押出ラミネート樹脂 1 0 0 重量部当り、0. 1 ~ 5 重量部、とくに 0. 3 ~ 3 重量部の範囲が好ましい。

【0 0 2 9】

第 1 の発明及び第 2 の発明における積層フィルムは、従来から公知の押出ラミネーターを使用することによって製造することができる。以下、本発明における最も単純な構成であって、代表的な実施態様である 2 軸延伸ポリエステルフィルム／押出ラミネート樹脂からなる二層構成の積層フィルムの製造方法について詳述する。

【0 0 3 0】

基材フィルム繰り出し部より 2 軸延伸ポリエステルフィルムを一定速度で繰り出し、ラミネート部に導く。ラミネート部では、シリンダー内で所定温度に加熱溶融され、連続的に T ダイスから薄膜状に押出されたラミネート樹脂の溶融薄膜を前記 2 軸延伸ポリエステルフィルム面上に直接垂らし、冷却ロールと圧着ロール間で 2 軸延伸ポリエステルフィルムとラミネート樹脂とを圧着及び冷却を同時に行った後に、巻取り部で製品として巻き取る方法が採られる。

【0 0 3 1】

2 軸延伸ポリエステルの被ラミネート面は、押出ラミネート樹脂との十分な接着力発現のため、表面濡れ張力が 45 dyn/cm 以上とされていることが好ましく、 50 dyn/cm 以上であることがさらに好ましい。表面濡れ張力が 45 dyn/cm 未満では上記接着力が不足気味となるので好ましくない。2 軸延伸ポリエステルの表面濡れ張力を前記レベルにするためには、フィルムの表面酸化処理を行えばよく、コロナ処理やフレイム処理のような公知の方法によって工業的に行うことができる。このような表面酸化処理は、2 軸延伸ポリエステルの製造段階で実施しても良く、あるいは前記押出ラミネート工程内でラミネート直前に行ってもよい。

【0 0 3 2】

押出ラミネート加工時の押出温度としては、T ダイス直下で測定される樹脂温度として $280 \sim 340^\circ\text{C}$ 、とくに $300 \sim 330^\circ\text{C}$ の範囲にすることが好ましい。この樹脂温度が 280°C 未満ではラミネート樹脂とポリエステルフィルムとの

接着力が充分でなく、また340℃を越えるとラミネート樹脂の熱劣化が顕著になるため好ましくない。

【0033】

ポリエステルフィルムと上記押出ラミネート樹脂からなる2層積層フィルムは、ラミネート樹脂がポリエステルフィルムとの層間接着性に優れ、かつヒートシール性やホットタック性に優れるため、各種食品や産業資材等のピロー包装用フィルムをはじめとして、他のプラスチックフィルムやシート、紙、金属、木材等へのサーマルラミ用フィルムとして幅広く利用することができる。

【0034】

本発明の積層フィルムにおいては、ポリエステルフィルムにラミネート樹脂を介して補強的役割を果たす他の極性基材をさらに積層させることができる。このような極性基材として、例えば、アルミ箔、アルミ蒸着ポリエステルフィルム、アルミ蒸着ポリプロピレンフィルム、シリカ蒸着ポリエステルフィルム、アルミナ蒸着ポリエステルフィルム等の金属やセラミック表面を有するもの、ポリアミド、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のプラスチックフィルム、紙などを挙げることができる。

【0035】

このような極性基材をさらに積層する場合は、前記押出ラミネート法のごとく、ポリエステルフィルムを繰り出し部からラミネート部まで送り込み、ラミネート樹脂をポリエステルフィルムと積層させると同時に、ラミネート樹脂とポリエステルフィルムとの積層面の反対面側からも前記極性基材フィルムを送り込み、ラミネート樹脂とさらに積層させる、所謂、押出サンドラミネート法により製造することが可能である。このサンドラミネート法においては、上記手順とは逆に、極性基材を繰り出し部からラミネート部まで送り込み、押出ラミネート樹脂をこれら極性基材と積層させると同時にラミネート樹脂と極性基材との積層面の反対面側からポリエステルフィルムを送り込み、ラミネート樹脂とさらに積層させる押出サンドラミネート法でも製造可能である。

【0036】

以上のポリエステルフィルムと各種極性基材とを、上記押出ラミネート樹脂を

介して積層させたものとして、以下に代表例を列挙する。尚、極性基材の押出ラミネート面は、必要に応じて表面酸化処理を行うことができるが、通常、本発明におけるラミネート樹脂は、これら極性基材に無処理で良好な押出ラミネート強度を発現する傾向にあるため、表面酸化処理設備は、2軸延伸ポリエステルフィルムの押出ラミネート面側にのみの設置で充分である。

- (a) O-PET/EX/アルミ箔
- (b) O-PET/EX/アルミ蒸着ポリエステル
- (c) O-PET/EX/アルミ蒸着ポリプロピレン
- (d) O-PET/EX/アルミナ蒸着ポリエステル
- (e) O-PET/EX/エチレン・ビニルアルコール共重合体
- (f) O-PET/EX/紙

尚、O-PETは2軸延伸ポリエステルフィルム、EXは押出ラミネート樹脂を示す。

勿論、実用上の必要性に応じてさらに他の基材フィルムが積層されていてもよく、そのためには押出ラミネーターの繰返し使用、タンデムラミネーターの使用、ドライラミネーターの使用などの公知の方法によって所望の積層フィルムを得ることができる。

【0037】

これら積層フィルムの厚みにはとくに制限はないが、通常、ポリエステルフィルムが1～1000 μ m、押出ラミネート樹脂層が3～300 μ mのものが使用される。

【0038】

【実施例】

以下に本発明の効果を説明するために、実施例及び比較例を示す。尚、各実施例、比較例において使用したラミネート樹脂原料、積層フィルムの製造方法、積層フィルムの評価方法は以下のとおりである。

【0039】

1. ラミネート樹脂原料

(A-1) エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体①

メタクリル酸含量 4 重量%、アクリル酸イソブチル含量 15 重量%、MFR
27 g/10 分

(A-2) エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体②

メタクリル酸含量 11 重量%、アクリル酸イソブチル含量 8 重量%、MFR
30 g/10 分

(B-1) エチレン・メタクリル酸共重合体①

メタクリル酸含量 4 重量%、MFR 7 g/10 分

(B-2) エチレン・アクリル酸共重合体②

アクリル酸含量 5 重量%、MFR 8 g/10 分

(C-1) エチレン・ α -オレフィン共重合体①

α -オレフィン：1-ブテン、密度 885 kg/m³、MFR 3.6 g/10 分

(C-2) エチレン・ α -オレフィン共重合体②

α -オレフィン：1-ブテン、密度 860 kg/m³、MFR 35 g/10 分

(C-3) エチレン・ α -オレフィン共重合体③

α -オレフィン：1-オクテン、密度 870 kg/m³、MFR 35 g/10 分

(D-1) ポリエチレン①

密度 917 kg/m³、MFR 7.0 g/10 分

(E-1) エチレン・アクリル酸エチル共重合体①

アクリル酸エチル含量 9 重量%、MFR 5 g/10 分

【0040】

2. 積層フィルム製造方法

2-1 積層フィルム構成

積層構成①：O-PET/ラミネート樹脂(25 μ m)

積層構成②：O-PET/ラミネート樹脂(25 μ m)/基材フィルム (イ)

積層構成③：O-PET/ラミネート樹脂(25 μ m)/基材フィルム (ロ)

O-PET：2軸延伸ポリエステルフィルム (12 μ m) 東レ (株) 製 P60

(片面コロナ処理品)

基材フィルム (イ) : アルミ箔 ($7\mu\text{m}$) / 2軸延伸ポリエステルフィルム ($12\mu\text{m}$)

基材フィルム (ロ) : ポリエチレン ($20\mu\text{m}$) / アンカーコート剤 / 2軸延伸ポリエステルフィルム ($12\mu\text{m}$)

【0041】

2-2 押出ラミネート方法

所定組成に調製した樹脂ペレットを2軸延伸ポリエステルフィルム上に押出ラミネーターによって溶融押出しし、下記製造条件において上記積層構成①、②及び③の積層フィルムを製造した。

押出ラミネーター: $65\text{mm}\phi$ 押出機、Tダイ開口幅 500mm

押出ラミネーター加工速度: $80\text{m}/\text{min}$

押出樹脂温度: $270\sim 350^{\circ}\text{C}$ (Tダイ直下部の樹脂温度を接触式温度計で測定)

エアギャップ: 120mm

尚、積層構成①の場合は、2軸延伸ポリエステルフィルムを繰り出し、ラミネート樹脂を押出ラミネートした。積層構成②及び③の場合は、2軸延伸ポリエステルフィルムを繰り出し、ラミネート樹脂を基材フィルム①及び②とサンドラミネートした。

【0042】

3. 評価項目と評価方法

3-1 ラミネート樹脂の押出ラミネート加工性

前記2-2における押出ラミネート加工時のラミネート膜の安定性を目視で評価した。この目視観察では、加工速度 $80\text{m}/\text{min}$ 、押出ラミネート厚さ $25\mu\text{m}$ での積層フィルムサンプリング時の状況及び加工速度 $80\text{m}/\text{min}$ 、押出ラミネート厚さ $25\mu\text{m}$ での押出条件を保ち、加工速度のみを徐々に上昇させていった場合の最高加工速度を評価した。押出ラミネート加工性の目標は、前記最高加工速度が $200\text{m}/\text{min}$ 以上とし、これ以下では実用不可レベルと判断した。

【0043】

3-2 ポリエステルフィルムとラミネート樹脂の接着性

押出ラミネート製造2日後の試料（積層構成③）について、試料幅15mm、剥離角度90度、引張速度300mm/minの条件下で測定した。尚、ポリエステルフィルムラミネート面の表面酸化度は、表面濡れ張力の測定値によって判断した。表面濡れ張力測定には、濡れ張力測定液（和光純薬（株）製）を使用した。接着強度の目標値は3N/15mmとし、これ以下の接着強度では実用不可レベルと判断した。

【0044】

3-3 アルミ箔とラミネート樹脂の接着性

押出ラミネート製造1日後の試料（積層構成②）について、試料幅15mm、剥離角度90度、引張速度300mm/minの条件で測定した。接着強度の目標値は2N/15mmとし、これ以下の接着強度では実用不可レベルと判断した。

【0045】

3-4 積層フィルムのヒートシール性

ヒートシーラーを用いて試料（積層構成①）のラミネート樹脂面同士をヒートシールし、そのヒートシール強度を測定した。ヒートシーラーは、片面加熱バーシーラー（東洋精機（株）製）を使用し、シール圧力0.2MPa（実圧）、シール時間0.5秒間とした。ヒートシールの目標値は、最大強度が30N/15mm以上とし、これ以下では実用不可レベルと判断した。

【0046】

[実施例1]

押出ラミネート樹脂として（A-1）エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体①と（B-1）エチレン・メタクリル酸共重合体①を、表1に示す比率で配合した樹脂組成物を用いて前記2.の積層フィルム製造方法により積層構成①、②、③を夫々作成し、前記3.の評価項目と評価方法に従い、押出ラミネート加工適性、ポリエステルフィルム接着力、アルミ箔接着力及びヒートシール強度を評価した。

なお、押出ラミネート加工に当っては、樹脂温度300℃とし、ポリエステルフィルムのコロナ処理面側に上記樹脂組成物を押出ラミネート加工した。結果を表1に示す。

【0047】

〔実施例2〕

押出ラミネート加工樹脂温度を320℃に変更した以外はすべて実施例1と同様の方法・条件で積層フィルムを作成し、押出ラミネート加工適性及び物性を評価した。結果を表1に示す。

【0048】

〔比較例1〕

押出ラミネート加工樹脂温度を270℃に変更した以外はすべて実施例1と同様の方法・条件で積層体の作成及び評価を行なった。得られた積層フィルムはポリエステルフィルムとの接着力が0.1N/15mmと極めて低く、ヒートシール強度も実用レベルに到達せず、包装材料として不適と判断した。結果を表1に示す。

【0049】

〔比較例2〕

押出ラミネート加工樹脂温度を350℃に変更した以外はすべて実施例1と同様の方法・条件で押出ラミネート加工した。しかしこの場合、押出ラミネート加工時に樹脂組成物が発泡を起こし、熔融状態のラミネート膜に穴が開いたため、積層フィルムのサンプリング及び評価が不能であった。結果を表1に示す。

【0050】

〔比較例3〕

ポリエステルのラミネート面を未コロナ処理面側（表面濡れ張力は44dyn/cm）とし、樹脂温度を320℃とした以外はすべて実施例1と同様の方法・条件で積層フィルムの作成及び物性評価を行なった。得られた積層フィルムはポリエステルフィルムとの接着力が0.8N/15mmと極めて低く、ヒートシール強度も実用レベルに到達せず、包装材料として不適と判断した。結果を表1に示す。

【0051】

[実施例3]

実施例1において、押出ラミネート樹脂として(A-2)エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体②を単独で用いた以外はすべて実施例1と同様の方法・条件で積層フィルムの作成及び物性評価を行なった。結果を表1に示す。

【0052】

[実施例4]

押出ラミネート樹脂として(A-2)エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体②と(C-1)エチレン・ α -オレフィン共重合体①とを、表1に示す比率で配合した樹脂組成物を用いて前記2.の積層フィルム製造方法により積層構成①、②、③を夫々作成し、前記3.の評価項目と評価方法に従い、押出ラミネート加工適性、ポリエステルフィルム接着力、アルミ箔接着力及びヒートシール強度を評価した。

なお、押出ラミネート加工に当たっては樹脂温度を285℃とし、ポリエステルフィルムのコロナ処理面側に上記樹脂組成物を押出ラミネート加工した。結果を表2に示す。

【0053】

[実施例5]

実施例4において、押出ラミネート樹脂の1成分である(C-1)の代わりに(C-2)エチレン・ α -オレフィン共重合体②を用い、押出ラミネート加工樹脂温度を300℃に変更した以外はすべて実施例4と同様の方法・条件で評価を行なった。結果を表2に示す。

【0054】

[実施例6]

実施例4において押出ラミネート樹脂の1成分である(C-1)の代わりに(C-3)エチレン・ α -オレフィン共重合体③を用い、押出ラミネート加工樹脂温度を300℃に変更した以外はすべて実施例4と同様の方法・条件で評価を行なった。結果を表2に示す。

【0055】

[比較例4]

ポリエステルフィルムのラミネート面を未コロナ処理面側（表面濡れ張力は 44 dyn/cm ）とした以外はすべて実施例5と同様の方法・条件で評価を行なった。得られた積層フィルムはポリエステルフィルムとの接着力が 0.7 N/15 mm と極めて低く、ヒートシール強度も実用レベルに到達せず、包装材料として不適と判断した。結果を表2に示す。

【0056】

[実施例7]

押出ラミネート樹脂として、(A-1) エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体①と (B-1) エチレン・メタクリル酸共重合体①と (C-1) エチレン・ α -オレフィン共重合体①とを表2に示す比率で配合した樹脂組成物を用い、樹脂温度を 315°C に変更した以外はすべて実施例1と同様の方法・条件で評価を行なった。結果を表2に示す。

【0057】

[比較例5]

ポリエステルフィルムのラミネート面を未コロナ処理面側（表面濡れ張力は 44 dyn/cm ）とした以外はすべて実施例7と同様の方法・条件で評価を行なった。得られた積層体はポリエステルフィルムとの接着力が 0.6 N/15 mm と極めて低く、ヒートシール強度も実用レベルに到達せず、包装材料として不適と判断した。結果を表2に示す。

【0058】

[実施例8]

押出ラミネート樹脂として (A-2) エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体②と (C-2) エチレン・ α -オレフィン共重合体②とを、表3に示す比率で配合した樹脂組成物を用い、ポリエステルフィルムのラミネート面として未コロナ処理面を繰り出し、押出ラミネート直前にラミネーターに設置してあるコロナ処理機によりコロナ処理を行ない押出ラミネートを実施した以外はすべて実施例1と同様の方法・条件で評価を行なった。なおコロナ処理条件は

下記のとおりである。

コロナ処理機 : 春日電機 (株) 製

処理条件 : $40 \text{ W} / \text{m}^2 / \text{min}$

処理後の表面濡れ張力 : $58 \text{ dy n} / \text{cm}$

結果を表 3 に示す。

【0059】

〔比較例 6〕

押出ラミネート樹脂として (A-2) エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体②と (C-1) エチレン・ α -オレフィン共重合体①とを、表 3 に示す比率で配合した樹脂組成物を用い、樹脂温度を 315°C に変更した以外はすべて実施例 1 と同様の方法・条件で押出ラミネート加工した。しかしこの場合、押出ラミネート加工時に熔融樹脂膜の両端部が大きく揺れ、安定しないため、積層体サンプリングが不可能であった。結果を表 3 に示す。

【0060】

〔比較例 7〕

押出ラミネート樹脂として (B-2) エチレン・アクリル酸共重合体②を単独で用い、樹脂温度を 310°C に変更した以外はすべて実施例 1 と同様の方法・条件で評価を行なった。得られた積層体はポリエステルフィルムとの接着力が $0.6 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と極めて低く、ヒートシール強度も実用レベルに到達せず、包装材料として不適と判断した。結果を表 3 に示す。

【0061】

〔比較例 8〕

押出ラミネート樹脂を、(B-2) エチレン・アクリル酸共重合体②と (C-2) エチレン・ α -オレフィン共重合体②とを、表 3 に示す比率で配合した樹脂組成物に代え、樹脂温度を 310°C に変更した以外はすべて実施例 1 と同様の方法・条件で評価を行なった。得られた積層体はポリエステルフィルムとの接着力が $1.7 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と低く、ヒートシール強度も実用レベルに到達せず、包装材料として不適と判断した。結果を表 3 に示す。

【0062】

〔比較例 9〕

押出ラミネート樹脂として (D-1) ポリエチレンを単独で用いた以外はすべて実施例 1 と同様の方法・条件で評価を行なった。得られた積層体はポリエステルフィルムとの接着力が $2.6 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ で、やや目標強度に未達であり、且つアルミ箔接着強度が実用レベルに到達せず、包装材料として不適と判断した。

【0063】

〔比較例 10〕

押出ラミネート樹脂として (E-1) エチレン・アクリル酸エチル共重合体①を単独で用いた以外はすべて実施例 1 と同様の方法・条件で評価を行なった。得られた積層体はポリエステルフィルムとの接着力が $0.9 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と極めて低く、且つアルミ箔接着強度も極めて低く、包装材料として不適と判断した。

【0064】

表 1 ～ 3 から明らかなように、本発明の樹脂組成物を所定の押出ラミネート加工方法・条件によってポリエステルフィルムに押出ラミネートすることで、実用上十分なポリエステル接着力およびヒートシール性を有する積層体を得られることが確認された。また本発明樹脂組成物はアルミ箔に代表される極性基材との押出ラミネート接着性にも優れるため、ポリエステルフィルムと種々の極性基材とのラミネートにも好適であることが確認された。

【0065】

【表 1】

ラミネート樹脂組成 (重量部)	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 3
(A-1)共重合体①	50	50	50	50	50	100
(A-2)共重合体②						
(B-1)エチレン・マクリル酸共重合体①	50	50	50	50	50	
(B-2)エチレン・アクリル酸共重合体②						
(C-1)エチレン・ α -オレフィン共重合体①						
(C-2)エチレン・ α -オレフィン共重合体②						
(C-3)エチレン・ α -オレフィン共重合体③						
(D-1)ポリエチレン						
(E-1)エチレン・アクリル酸共重合体						
ラミネート樹脂に占める共重合成 分の含量 (重量%)						
不飽和カルボン酸	4	4	4	4	4	11
(メタ) アクリル酸エステル	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	8
押出ラミネート樹脂温度 (°C)	300	320	270	350	320	300
ポリエステルフィルムラミネート 面の表面濡れ張力 (dyn/cm)	56	56	56	56	44	56
押出ラミネート加工適性						
最高加工速度 (m/min)	400<	400<	300		400<	400<
ラミネート膜状態	O	O	O	×	O	O
ポリエステルフィルム接着力 (N/15mm)	6.9	10.6	0.1<	評価 不能	0.8	4.6
アルミ箔接着力 (N/15mm)	2.7	2.8	2.8		2.8	2.8
ヒートシール強度 120°C	35	37	12		14	39
(N/15mm) 140°C	36	38	14		16	40
160°C	36	38	13		16	41

【0066】

【表2】

ラミネート樹脂組成（重量部）	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	比較例
	4	5	4	6	7	5
(A-1)共重合体①					45	45
(A-2)共重合体②	90	90	90	90		
(B-1)エチレン・メタクリル酸共重合体①					45	45
(B-2)エチレン・アクリル酸共重合体②						
(C-1)エチレン・ α -オレフィン共重合体①	10				10	10
(C-2)エチレン・ α -オレフィン共重合体②		10	10			
(C-3)エチレン・ α -オレフィン共重合体③				10		
(D-1)ポリエチレン						
(E-1)エチレン・アクリル酸共重合体						
ラミネート樹脂に占める共重合成分の含量（重量％）						
不飽和カルボン酸	9.9	9.9	9.9	9.9	3.6	3.6
（メタ）アクリル酸エステル	7.2	7.2	7.2	7.2	6.8	6.8
押出ラミネート樹脂温度（℃）	285	300	300	300	315	315
ポリエステルフィルムラミネート面の表面濡れ張力（dyn/cm）	56	56	44	56	56	44
押出ラミネート加工適性						
最高加工速度（m/min）	400	400<	400<	370	400<	400<
ラミネート膜状態	○	○	○	○	○	○
ポリエステルフィルム接着力（N/15mm）	3.5	7.1	0.7	5.4	9.4	0.6
アルミ箔接着力（N/15mm）	2.6	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
ヒートシール強度 120℃	37		15			
（N/15mm） 140℃	39	未評価	17	未評価	未評価	未評価
160℃	39		16			

【0067】

【表 3】

ラミネート樹脂組成 (重量部)	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	8	6	7	8	9	10
(A-1)共重合体①	90	65	100	90	100	100
(A-2)共重合体②						
(B-1)エチレン・マクリル酸共重合体①						
(B-2)エチレン・アクリル酸共重合体②						
(C-1)エチレン・ α -オレフィン共重合体①						
(C-2)エチレン・ α -オレフィン共重合体②						
(C-3)エチレン・ α -オレフィン共重合体③						
(D-1)ホリエチレン						
(E-1)エチレン・アクリル酸エチル共重合体						
ラミネート樹脂に占める共重合成分の含量 (重量%)						
不飽和カルボン酸	9.9	7.2	5	4.5	0	0
(メタ)アクリル酸エステル	7.2	5.2	0	0	0	9
押出ラミネート樹脂温度 (°C)	300	315	310	310	300	300
ポリエステルフィルムラミネート面の表面濡れ張力 (dyn/cm)	58	56	56	56	56	56
押出ラミネート加工適性						
最高加工速度 (m/min)	370		400<	350	200	220
ラミネート膜状態	○	×	○	○	○	○
ホリスチルフィルム接着力(N/15mm)	7.9	評価不能	0.6	1.7	2.6	0.9
アルミ箔接着力 (N/15mm)	未評価		3.7	3.5	1.6	0.3
ヒートシール強度 120°C (N/15mm)	未評価		18	18	未評価	未評価
140°C			20	19		
160°C		19	17			

【0068】

【発明の効果】

本発明によれば、押出加工適性が優れると共に、ポリエステルフィルムに直接押出ラミネートすることによって、層間接着力の大きい積層フィルムを得ることができる。この際、極性基材とサンドラミネートした場合にも、極性基材との層間接着性も良好である。さらにポリエステルフィルムにアンカーコート処理を施す必要がないため環境衛生的に優れ、また押出ラミネート樹脂の溶融樹脂膜にオゾン処理を施すこと必要がないため低コストでの包装材の製造が可能となり、包装材製造業者に大きなメリットを与えることができる。かくして得られる積層フィルムは、ポリエステルフィルムを利用した各種菓子類、惣菜類、飲料、加工肉等の食品をはじめとした各種包装材として幅広く使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリエステルフィルムにアンカーコート処理することなく、また押出ラミネート樹脂の溶融膜にオゾン処理を施すことなく、ポリエステルフィルムに直接押出ラミネートして層間接着性に優れた積層フィルムを得る。

【解決手段】 不飽和カルボン酸及び（メタ）アクリル酸エステルを含有するエチレン共重合体若しくはこれに少量の密度 $840 \sim 900 \text{ kg/m}^3$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体を配合したものであって、不飽和カルボン酸成分が $1 \sim 12$ 重量%、（メタ）アクリル酸エステル成分が $2 \sim 25$ 重量%のものをポリエステルに押出ラミネートした積層フィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第231527号
受付番号	59900796045
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 8月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 8月18日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000174862]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

 [変更理由] 新規登録

 住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

 氏 名 三井・デュポンポリケミカル株式会社